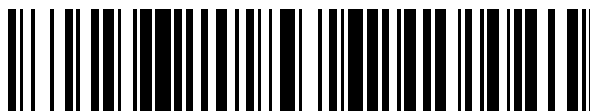


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 683**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2015** **PCT/EP2015/056096**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015** **WO15150141**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2015** **E 15711746 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018** **EP 3126446**

54 Título: **Composición de poliéster**

30 Prioridad:

02.04.2014 EP 14163169

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.09.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

MÖLLER, ANNA KARINA;
MOLAWI, KIAN y
YAMAMOTO, MOTONORI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 682 683 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de poliéster.

La presente invención se refiere a una composición de poliéster que contiene:

- 5 i) 95 a 99,95 % en peso, referido a los componentes i y ii, de un poliéster de entre el grupo consistente en:
 polibutilentereftalato, policiclohexilendimetilen-2,5-furanodicarboxilato, polibutilenadipatocotereftalato,
 polibutilensebacato-cotereftalato, polibutilensuccinato-cotereftalato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-cosuccinato,
 polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-coadipato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-coazelato, polibutilen-2,5-
 furanodicarboxilato-cosebacato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-cobrasilato, poli-butilen-2,5-furanodicarboxilato-
 10 co-1,18-C₁₈-dicarboxilato, polibutilensuccinato, polibutilenadipato, polibutilensuccinato-coadipato,
 polibutilensuccinato-cosebacato, polibutilensebacato o mezclas de 2 o varios de los poliésteres mencionados, y

ii) 0,05 a 5% % en peso, referido a los componentes i y ii, de polietilen-2,5-furanodicarboxilato.

15 Los poliésteres formados de por lo menos un ácido dicarboxílico o un derivado de ácido dicarboxílico y por lo menos un diol, son conocidos de la literatura. En particular el polibutilentereftalato constituido por el ácido dicarboxílico "ácido tereftálico" ha ganado una gran importancia económica. Los poliésteres que pueden degradarse biológicamente como por ejemplo polibutilenadipato-cotereftalato y polibutilensebacato-cotereftalato juegan en particular un papel siempre grande en el empaque de alimentos. En los últimos tiempos los poliésteres a base de los ácidos dicarboxílicos ácido succínico, ácido sebácico o ácido 2,5-furanodicarboxílico o dioles como 1,4-butanodiol, que son accesibles a partir de materias primas renovables, están en el foco.

20 El uso de agentes de formación de núcleo, como por ejemplo cal o tiza está bien examinado para los poliésteres obtenibles en el mercado. Los agentes de formación de núcleo son añadidos frecuentemente para acelerar la cristalización o desplazar el punto de recristalización hacia temperaturas mayores. En la aplicación de moldeo por inyección pueden reducirse así los tiempos de ciclo y ahorrarse recursos. También, mediante la formación de núcleos se mejora la transparencia de componentes de pared delgada. En particular, mediante la adición de
 25 agentes de formación de núcleo se mejora la capacidad de procesamiento y aislamiento de los polímeros, sobre todo de los polímeros amorfos. El uso de agentes de formación de núcleo típicos para aplicaciones de moldeo por inyección, como talco, tiza o sales de metales alcalinos de ácidos de carboxílicos, es conocido (Modern polyesters: "Chemistry and Technology of polyester and Copolyesters" (libro de John Scheirs (editor) y Timothy E. Long (editor), editorial Wiley, publicado en 2003, página 515-520). en los poliésteres mencionados al principio (componente i) el talco no siempre conduce a un resultado satisfactorio.

30 Por consiguiente, fue un objetivo encontrar un agente adecuado de formación de núcleo para los poliésteres mencionados al principio.

De modo sorprendente se encontró poli-etilen-2,5-furanodicarboxilato como un agente adecuado de formación de núcleo.

A continuación se describe en más detalle la invención:

35 Como componente i entran en consideración poliésteres formados de por lo menos un ácido dicarboxílico o un derivado de ácido dicarboxílico y por lo menos un diol.

40 Como ácidos dicarboxílicos son adecuados diácidos C₄-C₁₈ alifáticos o mezclas de ellos, diácidos C₆-C₁₄ aromáticos o mezclas de ellos, o mezclas de diácidos C₆-C₁₄ aromáticos C₄-C₁₈ alifáticos. Los ácidos dicarboxílicos constituyen por regla general más de 50, preferiblemente más de 70 % molar y en particular preferiblemente más de 99 % molar de las unidades de repetición de ácido.

Entre los ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₈ alifáticos se mencionan como ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, ácido subérico (ácido subérico). Al respecto, pueden usarse los ácidos dicarboxílicos o sus derivados que forman ésteres, individualmente o como mezcla de dos o más de ellos.

45 Preferiblemente se usan ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o sus respectivos derivados que forman ésteres o mezclas de ellos. De modo particular preferiblemente se usan ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico o sus respectivos derivados que forman ésteres o mezclas de ellos. El ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico tienen además como ventaja que son accesibles a partir de materias primas renovables.

50 Entre los ácidos dicarboxílicos C₆-C₁₄ aromáticos se entienden ácido tereftálico o ácido 2,5-furanodicarboxílico, que así mismo son accesibles a partir de materias primas renovables.

Por derivados de ácidos se entienden los alquil ésteres C₁-C₆, en los que se prefieren de modo particular los metil- y etilésteres.

Como dioles entran en consideración dioles alifáticos como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 2,2-dimetil- 1,3-propanodiol (neopentilglicol). Estos últimos tienen además como ventaja que son accesibles a partir de materias primas renovables. Pueden usarse también mezclas de diferentes alcanodiolos; el componente principal es 1,4-butanodiol.

Como dioles entran en consideración también dioles cicloalifáticos como 1,4-ciclohexanodimetanol (cis/trans).

El componente i es un poliéster elegido de entre el grupo consistente en: polibutilentereftalato (PBT), policiclohexilendimetilen-2,5-furanodicarboxilato (PCF), polibutilenadipato-cotereftalato (PBAT), polibutilensebacato-cotereftalato (PBSeT), polibutilensuccinato-cotereftalato (PBST), poli-butilen-2,5-furanodicarboxilato-cosuccinato (PBSF), poli-butilen-2,5-furanodicarboxilato-coadipato (PBAF), poli-butilen-2,5-furanodicarboxilato-coazelato (PBAzF), polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-cosebacato (PBSeF), poli-butilen-2,5-furanodicarboxilato-cobrasilato (PBBrF), poli-butilen-2,5-furanodicarboxilato-co-1,18-C₁₈-dicarboxilato, polibutilensuccinato (PBS), polibutilenadipato (PBA), polibutilensuccinato-coadipato (PBSA), polibutilensuccinato-cosebacato (PBSSe), polibutilensebacato (PBSe) o mezclas de 2 o varios de los mencionados poliésteres.

Como poliéster i aromático a base de ácido tereftálico entra en consideración el polibutilentereftalato (PBT) obtenible en el mercado.

Un poliéster i aromático a base de ácido 2,5-furanodicarboxílico es policiclohexilendimetilen-2,5-furanodicarboxilato (PCF) que puede ser preparado como se describe en los documentos WO 2013/062408, WO2010/077133, WO2007/052847.

El policiclohexilendimetilen-2,5-furanodicarboxilato (PCF) es un poliéster parcialmente cristalino, que es adecuado debido a su perfil térmico para aplicaciones de moldeo por inyección. Tiene una T_g de 86-87°C, un punto de fusión de 267°C y un punto de recristalización de 217-223°C. Para la mayoría de las etapas de procesamiento (por ejemplo moldeo por inyección) es ventajoso cuando los termoplastos usados cristalizan desde el producto fundido, tan rápidamente como sea posible a temperaturas tan altas como sea posible, para mantener bajos los tiempos de ciclo. En comparación con PBT, otro poliéster parcialmente cristalino típico para aplicaciones de moldeo por inyección, el PCF cristaliza a partir del producto fundido con una menor velocidad de cristalización. Por ello aquí es particularmente importante la formación de núcleo.

Por poliésteres i alifáticos-aromáticos a base de ácido tereftálico se entienden polibutilenadipatotereftalato (PBAT), polibutilensebacatotereftalato (PBSeT) o polibutilensuccinatotereftalato (PBST) y de modo muy particular preferiblemente polibutilenadipatotereftalato (PBAT) y polibutilensebacatotereftalato (PBSeT). A los poliésteres alifáticos-aromáticos adecuados pertenecen poliésteres lineales de cadena no alargada (WO 92/09654). Se prefieren poliésteres de cadena alargada y/o parcialmente aromáticos ramificados. Estos últimos son conocidos a partir de los escritos WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o el documento WO 98/12242, sobre los cuales se hace expresa referencia. Entran en consideración así mismo mezclas de diferentes poliésteres alifáticos-aromáticos. Desarrollos recientes interesantes se basan en materias primas renovables (véase el documento WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 así como WO2010/034689). En particular, se entiende por poliésteres parcialmente aromáticos, productos como ecoflex® (BASF SE) y Eastar® Bio, Origo-Bi® (Novamont).

Entre poliésteres i alifáticos-aromáticos a base de ácido 2,5-furanodicarboxílico se entienden polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-cosuccinato, poli-butilen-2,5-furanodicarboxilato-coadipato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-coazelato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-cosebacato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-cobrasilato y poli-butilen-2,5-furanodicarboxilato-co-1,18-C₁₈-dicarboxilato.

Entre los poliésteres i alifáticos se entienden poliésteres de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos como polibutilensuccinato (PBS), polibutilenadipato (PBA), polibutilensuccinatoadipato (PBSA), polibutilensuccinatosebacato (PBSSe), polibutilensebacato (PBSe) o las correspondientes poliesteramidas o poliesteruretanos. Los poliésteres alifáticos son comercializados por ejemplo por las compañías Showa Highpolymers bajo el nombre Bionolle y por Mitsubishi bajo el nombre GSPIa. Los últimos desarrollos son descritos en el documento WO 2010/034711. Son poliésteres alifáticos preferidos polibutilensuccinatosebacato (PBSSe) y en particular preferiblemente polibutilensuccinato (PBS).

Por regla general, los poliésteres i contienen de 0,01 a 2 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1,0 % en peso y en particular preferiblemente 0,1 a 0,3 % en peso, referido al peso total del poliéster, de un agente de ramificación y/o 0,1 a 1,0 % en peso, referido al peso total del poliéster, de un agente de alargamiento de cadena. El agente de ramificación es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolin, epóxido, peróxido, anhídrido de ácido carboxílico, un alcohol por lo menos trifuncional o un ácido

carboxílico por lo menos trifuncional. Como agentes de alargamiento de cadena entran en consideración en particular isocianatos difuncionales, isocianuratos, oxazolinas, anhídridos de ácidos carboxílicos o epóxidos.

Los agentes de ramificación particularmente preferidos tienen de tres a seis grupos funcionales. A modo de ejemplo se mencionan: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico; trimetilolpropano, trimetiloletano; pentaeritritol; polietertrioles y glicerina, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido piromelítico. Preferiblemente son polioles como trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerina. Por medio de los componentes se construyen poliésteres que pueden degradarse biológicamente, con una viscosidad estructural. Los poliésteres degradables biológicamente se dejan procesar más fácilmente.

En el marco de la presente invención, se entiende por un diisocianato sobre todo los alquilendiisocianatos o cicloalquilendiisocianatos lineales o ramificados con 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato o metilen-bis(4-isocianatociclo-hexano). Los diisocianatos alifáticos particularmente preferidos son isoforondiisocianato y en particular 1,6-hexametilendiisocianato.

Se entienden por epóxidos polifuncionales en particular un copolímero que tienen grupos epóxido, a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico. Las unidades que portan grupos epóxido son preferiblemente glicidil(met)acrilatos. Han probado ser ventajosos los copolímeros con una proporción de glicidilmetacrilato de más de 20, de modo particular preferiblemente de más de 30 y en particular preferiblemente de más de 50 % en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros es preferiblemente 150 a 3000 y en particular preferiblemente 200 a 500 g/equivalente. El promedio de peso molecular (promedio ponderado) MW de los polímeros es preferiblemente 2000 a 25.000, en particular 3000 a 8.000. El promedio de peso molecular (promedio aritmético) M_n de los polímeros es preferiblemente 400 a 6.000, en particular 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) está en general entre 1.5 y 5. Los copolímeros que tienen grupos epóxido del tipo mencionado anteriormente son distribuidos por ejemplo por la compañía BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl® ADR. Como agente de alargamiento de cadena es adecuado de modo particular por ejemplo Joncryl® ADR 4368.

Por regla general es razonable añadir los compuestos que generan ramificación (por lo menos trifuncionales) en un momento temprano de la polimerización.

Los poliésteres i exhiben por regla general un promedio aritmético de peso molecular (M_n) en el intervalo de 5000 a 100000, en particular en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 15000 a 38000 g/mol, un promedio ponderado de peso molecular (M_w) de 30000 a 300000, preferiblemente 60000 a 200000 g/mol y una relación M_w/M_n de 1 a 6, preferiblemente 2 a 4. El número de viscosidad de acuerdo con ISO 1628-5 (medido en 0,05 g/ml de solución de fenol/o-diclorobenceno (1:1)) está entre 50 y 450, preferiblemente de 80 a 250 mL/g (medido en fenol/o-diclorobenceno (relación en peso 50/50)). El punto de fusión está en el intervalo de 85 a 150, preferiblemente en el intervalo de 95 a 140°C.

Como agente adecuado de formación de núcleo se ha enfatizado el polietilen-2,5-furanodicarboxilato (PEF; componente ii). El PEF es accesible de acuerdo con los documentos WO 2013/062408, WO2010/077133 y WO2007/052847.

El PEF es usado por regla general en 0,05 a 5 % en peso, referido a los componentes i y ii, y preferiblemente en 0,1 a 2 % en peso, referido a los componentes i y ii. Para el uso puede llegarse también a cantidades elevadas como por ejemplo 10 % en peso de PEF. Sin embargo, en algunos casos el efecto de formación de núcleo se debilita por un uso de más de 5 % en peso, referido a los componentes i y ii, de PEF.

En una forma preferida de realización, se usa PEF para acelerar la cristalización o para desplazar el punto de recristalización hacia temperaturas más altas. En la aplicación de moldeo por inyección pueden reducirse así los tiempos de ciclo y ahorrarse recursos. Para poliésteres i, formados de por lo menos un ácido dicarboxílico aromático o un derivado de ácido dicarboxílico, se ha enfatizado como ventajoso de modo particular el PEF con un número de viscosidad (VN) de acuerdo con ISO 1628-5 (medido en solución 0,05 g/ml de fenol/o-diclorobenceno (1:1)) de más de 30, preferiblemente más de 40 mL/g. Para poliésteres i, formados de por lo menos un ácido dicarboxílico alifático o de en cada caso un ácido dicarboxílico alifático y aromático o un correspondiente derivado de ácido dicarboxílico, se ha enfatizado como ventajoso de modo particular PEF con un número de viscosidad (VN) de acuerdo con ISO 1628-5 (medido en solución 0,05 g/ml de fenol /o-diclorobenceno (1:1)) de más de 10, preferiblemente más de 20 mL/g.

Como se muestra en los ejemplos de la tabla 1, para poliésteres i aromáticos como policiclohexilendimetilen-2,5-furanodicarboxilato o polibutilentereftalato, aumenta fuertemente la temperatura de recristalización. De manera sorprendente, el PEF ejerce un efecto de formación de núcleo claramente más fuerte sobre los poliésteres i, que los agentes de formación de núcleo convencionales. De manera inversa, el policiclohexilendimetilen-2,5-furanodicarboxilato no tiene efecto de formación de núcleo sobre PEF.

Como se muestra en los ejemplos de la tabla 2, también para poliésteres i alifáticos-aromáticos como polibutilensebacato-cotereftalato o polibutilenadipato-cotereftalato o poliésteres i alifáticos como polibutilensuccinato o polibutilensuccinato- cosebacato, se eleva fuertemente la temperatura de recristalización.

Los poliésteres i como polibutilensuccinato-co-2,5-furanodicarboxilato o polibutilensebacato-co-2,5-furanodicarboxilato no recristalizan sin adición de PEF. Por ello, después de su síntesis éstos poliésteres alifáticos-aromáticos se dejan aislar escasamente. Mediante la formación de núcleos con PEF, ya sobre 100°C inicia la cristalización, de modo que estos poliésteres se dejan aislar de manera simple por formación de gránulos. Con ello, la formación de núcleos de acuerdo con la invención con PEF representa también un procedimiento ventajoso para la fabricación y aislamiento de poliésteres i granulares con baja o ninguna tendencia a la cristalización. de modo inverso, el PEF no actúa formando núcleos sobre los poliésteres, que no están constituidos por ácidos dicarboxílicos y dioles, como por ejemplo ácido poliláctico, es decir también por adición de 1 % en peso, 4 % en peso o 10 % en peso de PEF no podría determinarse en la DSC ningún punto de recristalización.

El procedimiento para la fabricación de una composición granular de poliéster es ejecutado preferiblemente mediante:

- en una primera etapa los monómeros en particular:

a) 20 a 80 mol %, referido a los monómeros a y b, de un diácido α,ω -C₄-C₁₈ o un correspondiente derivado de diácido;

b) 20 a 80 mol %, referido a los monómeros a y b, de un ácido 2,5-furanodicarboxílico o un derivado de ácido 2,5-furanodicarboxílico;

c) 98 a 100 % molar, referido a los monómeros a y b, de 1,4-butanodiol;

condensan hasta dar un producto fundido de poliéster i con baja tendencia a la cristalización;

- en una segunda etapa se añade 0,05 a 5 % en peso, referido a los componentes i y ii, de polietilen-2,5-furanodicarboxilato (PEF) al producto fundido de poliéster i y

- en una tercera etapa se forman los gránulos de composición de poliéster.

La primera etapa puede ser ejecutada de acuerdo con procedimientos conocidos en la literatura, en forma de lote o preferiblemente continuamente (véase WO 2009/135921). En el documento WO2009/127556 se describe un procedimiento continuo preferido. Aquí, en una cascada de reacción en dos etapas reacciona primero el derivado de ácido dicarboxílico junto con el diol en presencia de un catalizador de transesterificación, hasta dar un prepoliéster en un reactor de torre, en el que el condensado es retirado en la dirección de la corriente. Este prepoliéster exhibe en general un número de viscosidad (VZ) de 50 a 100 mL/g, preferiblemente 60 a 80 mL/g. Como catalizadores se usan comúnmente catalizadores de zinc, aluminio y en particular de titanio. Este prepoliéster es sometido a policondensación en un reactor de jaula y finalmente sometido a alargamiento de cadena con hexametilendiisocianato (HDI).

En la segunda etapa, se incorpora PEF (componente ii) por ejemplo en un extrusor, en el producto fundido de polímero. En el procedimiento continuo preferido de acuerdo con WO2009/127556, al producto fundido de poliéster i se añade el agente de formación de núcleo, preferiblemente antes del alargamiento de cadena con HDI. La adición del PEF puede ocurrir de manera ventajosa en un concentrado, el cual aparte de poliéster i, contiene 5 a 20 % en peso de PEF.

La granulación (tercera etapa) ocurre preferiblemente mediante una granulación en cuerda o una granulación bajo agua. Para ello se comprime mediante una boquilla el producto fundido de polímero. Como boquilla puede usarse por ejemplo una placa perforada. El producto fundido de polímero es comprimido en una cámara de corte inundada con un agente líquido de enfriamiento. La cámara de corte rodea la boquilla, por ejemplo la placa perforada y el dispositivo con el cual se desagrega el producto fundido de polímero. En principio, la elección del tamaño y contenido de la cámara de corte son de elección libre y están orientados por puntos de vista prácticos, como tamaño de la placa perforada, geometría del cuchillo, cantidad de agente de enfriamiento que debe ser transportado a través de la cámara de corte o por el paso de polímero. Como agente de enfriamiento se usa principalmente agua. Sin embargo pueden usarse también otros agentes de enfriamiento como alcoholes mono o polivalentes, por ejemplo glicol o parafinas.

De acuerdo con una forma preferida de realización, el agente de enfriamiento es aplicado a presión normal. Sin embargo, el agente de enfriamiento puede ser aplicado de acuerdo con otra forma preferida de realización, bajo presión elevada. Finalmente, se desagrega el producto fundido de polímero. Para esto pueden proveerse dispositivos de corte como cuchillo rotativo. Estos son usados en general de modo que rotan en la cámara de corte

delante de la boquilla, por ejemplo la placa de boquillas caliente. El número de revoluciones está por ejemplo en el intervalo de 300 a 5000 revoluciones por minuto. Entre la salida del producto fundido de polímero y la desintegración del mismo, hay en general muy pequeños espacios de tiempo. De acuerdo con la invención estos ascienden a no más de 20 ms, preferiblemente no más de 10 ms, en particular no más de 5 ms. El producto granulado así obtenido es entonces enfriado. La rata de enfriamiento preferida al respecto depende del tipo de polímero. De acuerdo con la invención, la rata de enfriamiento asciende a 2 a 30°C/s, preferiblemente está en el intervalo de 5 a 20°C/s, en particular en el intervalo de 8 a 15°C/s. Durante la etapa de enfriamiento la relación en volumen de granulado a agente de enfriamiento es por regla general de 0,03 : 1 a 0,12 :1, preferiblemente de 0,06 :1 a 0,1 :1. En general, se prefiere cuando el producto granulado después de ello exhibe una temperatura exterior de 80 a 200°C, preferiblemente de 90 a 120°C. Se prefiere enfriar el granulado en el mismo agente de enfriamiento en el cual se comprime el producto fundido del polímero y en el cual es desintegrado.

Mientras el granulado enfría, es transportado preferiblemente simultáneamente hasta un dispositivo de secado. Los granulados pueden secarse por ejemplo en dispositivos corrientes de secado, como se describen en la literatura especializada. Son ejemplos de dispositivos adecuados de secado los secadores por centrifugación o secadores de lecho fluido.

Mediciones técnicas de aplicación:

El número de viscosidad VN fue determinado de acuerdo con ISO 1628-5 del 1 de marzo de 1998 en solución 0,05 g/ml en fenol/diclorobenceno (1:1).

El perfil térmico fue medido en el calorímetro de barrido diferencial (DSC) Q2000 de la compañía TA Instruments. La rata de calentamiento fue 20 K/min, la porción pesada fue aproximadamente 8,5 mg. El gas de enjuague es helio. La valoración de curvas de medición ocurre siguiendo la norma ISO 11357-2 y -3. Como punto de recristalización T_K se determinó la temperatura de la cristalización en el máximo. Como T_{KB} se determinó la temperatura del comienzo de cristalización.

Todos los pesos moleculares fueron determinados con cromatografía de permeación en gel (GPC). Las condiciones usadas para GPC son como sigue: la separación fue operada a 40°C con una rata de flujo de 1 ml/min. Como eluyente se usó hexafluorisopropanol, al cual se añadió 0,05% de sal de potasio de ácido trifluoroacético. La calibración ocurrió con estándares PMMA de distribución estrecha de la compañía PSS con pesos moleculares de $M = 800$ a $M = 1.820.000$. Los valores fueron extrapolados por fuera de este intervalo de elución. Todas las muestras fueron disueltas en hexafluorisopropanol, al cual se había añadido 0,05% de sal de potasio de ácido trifluoroacético. Finalmente se filtraron las muestras a través de Millipore Millex FG (0,2 μ m) y se inyectaron 500 μ L.

El índice de polidispersidad (PDI) de los polímeros fue determinado de acuerdo con DIN 55672-1; agente de elución hexafluorisopropanol (HFIP) + 0,05 % en peso de sal de potasio de ácido trifluoroacético; la calibración ocurrió con estándares de polimetilmetacrilato distribución estrecha.

A. Materiales de carga:

Componente i

- Polibutilentereftalato (PBT):

Ultradur® B2550 (número de viscosidad VN = 107 ml/g) de la compañía BASF SE

- Polibutilenadipato-cotereftalato (PBAT):

ecoflex® F mezcla C 1200 de BASF SE

- Polibutilensebacato-cotereftalato (PBSeT):

ecoflex® FS mezcla A 1100 de BASF SE

- Polibutilensuccinato-cosebacato (PBSSe):

Se calentaron butanodiol (89.0 g, 130 % molar), ácido succínico (85.3 g, 95 % molar), ácido sebácico (7.7 g, 5 % molar) y glicerina 0,14 g (0,1 % en peso) en presencia de TBOT (0.2 g) primero a 200 °C. El producto fue mantenido durante 80 min a esta temperatura. A continuación se separó 1,4-butanodiol por destilación a presión reducida (< 5 mbar) y una temperatura interior máxima de 250 °C. El poliéster fue vertido y después del enfriamiento, fue analizado. El poliéster obtenido exhibía número de viscosidad de 214 mL/g.

- Acido poliláctico (PLA -poliester de comparación)

Ingeo^{MR} 4043D de NatureWorks LLC

• Preparación de policiclohexilendimetilen-2,5-furanodicarboxilato (PCF):

5 En un matraz de cuatro cuellos de 1000 ml se pesaron 203,9 g (1,4 mol) de 1,4-ciclohexanodimetanol (mezcla cis-trans, relación cis/trans = 30:70) y 257,8 g (1,4 mol) de dimetiléster de ácido 2,5- furanodicarboxílico y se enjuagó con nitrógeno. Bajo nitrógeno se calentaron los componentes a 150°C y al respecto se fundieron. A 150°C se añadieron 0,28 g (0,8 mmol) de tetra-n-butilortotitanato. A continuación se elevó la temperatura interna con 1°/minuto hasta 260°C y se separó por destilación el metanol que surgió. Después de alcanzar los 260°C se agitó por otros 30 minutos a 260°C. Después de ello se aplicó vacío (< 1mbar) y se agitó a 260°C el producto fundido. Al respecto, aumentó de manera constante la viscosidad del producto en el matraz, hasta que después de 45 min
10 terminó el ensayo. Se aislaron 322 g de PCF. El número de viscosidad del polímero PCF fue de 133,4 ml/g.

DSC: Tg₂ = 87°C, Tk = 223,0°C, Tm₂ = 267,1°C, ΔH = 52 J/g

• Preparación de polibutilensuccinato (PBS):

15 Se colocaron 82,66 g de ácido succínico, 82,01 g de 1,4-butanodiol, 0,12 g de glicerina y 0,06 g de tetrabutylortotitanato (TBOT) en un matraz de cuatro cuellos de 250 mL y se enjuagó con nitrógeno el equipo. A continuación se separó agua por destilación hasta una temperatura interior de 220 °C. Se añadieron 0,32 g de ácido fosforoso y 0,06 g de tetrabutylortotitanato, se aplicó vacío (1 mbar) y se calentó a una temperatura interior de 270 °C, con lo cual pudo eliminarse el exceso de butanodiol. Después de alcanzar la viscosidad deseada se enfrió a temperatura ambiente. VZ = 127,5 mL/g

• Preparación de poli(butilensuccinato-cofuranodicarboxilato) (PBSF):

20 (Relación molar de ácido furanodicarboxílico : ácido succínico = 70 : 30)

25 Se colocaron previamente en un matraz de cuatro cuellos de 1 L, 387,72 g de dimetilfuranodicarboxilato, 324,43 g de 1,4-butanodiol y 0,64 g de tetrabutylortotitanato (TBOT) y se enjuagó con nitrógeno el equipo. Se separó por destilación metanol hasta una temperatura interior de 190 °C. A continuación se añadieron 106,28 g de ácido succínico y 0,60 g de glicerina y se separó agua por destilación hasta una temperatura interior de 200 °C. Se aplicó vacío (1 mbar, corriente de nitrógeno) y se calentó hasta una temperatura interior de 210 °C, para eliminar el exceso de 1,4-butanodiol. Después de alcanzar la viscosidad deseada se enfrió a temperatura ambiente. VZ = 53,1 mL/g; Mn = 16000 g/mol; PDI = 2,8

• Preparación de poli(butilensebacato-co-furanodicarboxilato) (PBSeF):

(Relación molar de ácido furanodicarboxílico : ácido sebácico = 70 : 30)

30 Se colocaron previamente en un matraz de cuatro cuellos de 500 mL, 128,91 g de dimetilfuranodicarboxilato, 69,79 g de ácido sebácico, 108,14 g de 1,4-butanodiol, 0,22 g de glicerina y 0,24 g de tetrabutylortotitanato (TBOT) y se purgó el equipo con nitrógeno. Se separó por destilación el metanol hasta una temperatura interior de 190 °C. A continuación se aplicó vacío (1 mbar, corriente de nitrógeno) y se calentó hasta una temperatura interior de 210 °C, para eliminar el exceso de 1,4-butanodiol. Después de alcanzar la viscosidad deseada se enfrió hasta temperatura
35 ambiente.

Mn = 24900 g/mol; PDI = 2,9

Componente ii:

• Preparación de poli(etilen-furanodicarboxilato) (PEF):

Carga 1:

40 En un matraz de cuatro cuellos de 250ml se pesaron 70,2 g (1,1 mol, 2,5 eq) de etilenglicol y 82,9 g (0,45 mol, 1 eq) de dimetiléster de ácido 2,5-furanodicarboxílico y se enjuagó con nitrógeno. Bajo nitrógeno se calentaron los componentes a 150°C y fundieron. A 150°C se añadieron 0,07 g (0,2 mmol) de tetra-n-butilortotitanato. A continuación se elevó la temperatura interior con 1°/minuto hasta 235°C y se separó por destilación el metanol que surgió. Después de alcanzar los 235°C se agitó por otros 30 minutos a 235°C. Después de ello se añadieron 0,07 g
45 (0,1 mmol) de tris(nonilfenil)-fosfito, se aplicó vacío (< 1mbar) y se agitó a 240°C el producto fundido. Al respecto, la viscosidad del producto aumentó de manera constante en el matraz, hasta que después de 80 min terminó el ensayo. Se aislaron 58 g de PEF.

El número de viscosidad de acuerdo con ISO 1628-5 del polímero de PEF fue de 52,4 ml/g.

DSC: $T_g = 88^\circ\text{C}$, ningún punto de fusión/punto de recristalización

GPC: $M_n = 28000 \text{ g/mol}$; $M_w = 77500 \text{ g/mol}$; $PDI = 2,1$

Carga 2:

- 5 En otra carga se preparó, de manera análoga al procedimiento descrito anteriormente, una segunda carga de PEF. El número de viscosidad de acuerdo con ISO 1628-5 del polímero PEF fue de 38,9 ml/g

Carga 3:

En otra carga se preparó, de manera análoga al procedimiento descrito anteriormente, una tercera carga de PEF. El número de viscosidad de acuerdo con ISO 1628-5 del polímero PEF fue de 30,4 ml/g

Carga 4:

- 10 En otra carga se preparó, de manera análoga al procedimiento descrito anteriormente una cuarta carga de PEF. El número de viscosidad de acuerdo con ISO 1628-5 del polímero PEF fue de 14,9 ml/g

Agente de formación de núcleo (sistema de comparación):

- Talkum IT Extra (talco) de la compañía Fisher Scientific
- hipofosfito de sodio, benzoato de sodio y estearato de sodio de Sigma Aldrich
- 15 • concentrado de hollín consiste en 20 % en peso de hollín Black Pearls 880 de Cabot y 80 % en peso de Ultradur® B2550 de BASF SE
- AClyn® 285 de Honeywell es un ionómero (copolímero de etileno y acrilato de sodio)

B. Fabricación de mezclas de polímero:

- 20 Los poliésteres i de la tabla 1 fueron extrudidos con los diferentes agentes de formación de núcleo en un extrusor de doble huso (DSM Midi 2000) a una temperatura de fusión de 280°C , un tiempo de residencia de 3 min y un número de revoluciones de 100 min^{-1} . La dosificación de los aditivos ocurrió con el granulado en alimentación en frío. De este modo se fabricaron los materiales compuestos de la tabla 1.

- 25 Los diferentes poliésteres i de la tabla 2 fueron extrudidos con PEF en un extrusor de doble huso (DSM Midi 2000) a una temperatura de fusión de 160°C , 180°C o 200°C (PLA), un tiempo de residencia de 5 min y un número de revoluciones de 80 min^{-1} . De este modo se fabricaron los materiales compuestos de la tabla 2.

C. Resultados

[0056]

Tabla 1: punto de recristalización T_K y temperatura de inicio de cristalización T_{KB} (PEF en poliésteres i aromáticos)

	Composición [% en peso]	$T_K [^\circ\text{C}]$	$T_{KB} [^\circ\text{C}]$
Referencia	100 PCF	216,8	234
Ejemplo de comparación 1a	99,9 PCF + 0,1 de talco	228,9	242
Ejemplo de comparación 1b	99 PCF + 1 de talco	228,3	242
Ejemplo de comparación 1c	99,5 PCF + 0,5 de hipofosfito de sodio	218,6	235
Ejemplo de comparación 1d	98,75 PCF + 1,25 de concentrado de hollín	225,6	240
Ejemplo de comparación 1e	99 PCF + 1 de estearato de sodio	223,9	238
Ejemplo de comparación 1f	99,5 PCF + 0,5 de benzoato de sodio	222,6	238
Ejemplo de comparación 1g	99,5 PCF + 0,5 de AClyn 285	221,9	236
Ejemplo 1	99 PCF + 1 PEF*	243,3	264
Ejemplo 2	90 PCF + 10 PEF*	227,9	248
(Cont.)			

ES 2 682 683 T3

	Composición [% en peso]	T _K [°C]	T _{kB} [°C]
Referencia	100 PBT	180,0	200,8
Ejemplo 3	99 PBT+ 1 PEF*	194,6	203
de benzoato de sodio			

Tabla 2: punto de recristalización T_K y temperatura de inicio de cristalización T_{kB} (PEF en poliésteres i alifáticos-aromáticos y alifáticos)

Ejemplos	PBS	PBSSe	PBSF	PBSef	PBSiT	PBAT	PEF VZ 30,4	PEF VZ 14,9	T _{Extrusión}	TKB	TK
	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[°C]	[°C]	[°C]
Ref. 4	100						0		180	86	70
Ej. 4.1	99						1		180	91	80
Ej. 4.2	96						4		180	90	77
Ej. 4.3	90						10		180	88	78
Ref. 5		100					0		180	81	50
Ej. 5.1		99					1		180	84	71
Ej. 5.2		96					4		180	81	66
Ej. 5.3		90					10		180	81	68
Ref. 6			100					0	160	--	--
Ej. 6.1			99					1	160	118	78
Ej. 6.2			96					4	160	123	87
Ej. 6.3			90					10	160	127	90
Ref. 7				100				0	180	--	--
Ej. 7.1				99				1	180	95	66
Ej. 7.2				96				4	180	116	66
Ej. 7.3				90				10	180	120	68
Ref. 8					100		0		180	76	60
Ej. 8.1					99		1		180	99	67
Ej. 8.2					96		4		180	105	66
Ej. 8.3					90		10		180	101	66
Ref. 9						100		0	180	62	38
Ej. 9.1						99		1	180	100	76
Ej. 9.2						96		4	180	105	76
Ej. 9.3						90		10	180	105	75

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliéster que contiene:

- 5 i) 95 a 99,95 % en peso, referido a los componentes i y ii, de un poliéster elegido de entre el grupo consistente en: polibutilentereftalato, policiclohexilendimetilen-2,5-furanodicarboxilato, polibutilenadipato-cotereftalato, polibutilensebacato-cotereftalato, polibutilensuccinato-cotereftalato, polibutilen-2,5-furano-dicarboxilato-cosuccinato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-coadipato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilatocoazelato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilatocosebacato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-cobrasilato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-co-1,18-C₁₈-dicarboxilato, polibutilensuccinato, polibutilenadipato, polibutilensuccinato-coadipato, polibutilensuccinato-cosebacato, polibutilensebacato o mezclas de 2 o varios de los mencionados poliésteres y
 - 10 ii) 0,05 a 5% % en peso, referido a los componentes i y ii, de polietilen-2,5-furanodicarboxilato.
2. Composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliéster es un polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-cosuccinato, polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-coadipato, poli-butilen-2,5-furanodicarboxilato-coazelato, poli-butilen-2,5-furanodicarboxilato-cosebacato, poli-butilen-2,5-furanodicarboxilato-cobrasilato o polibutilen-2,5-furanodicarboxilato-co-1,18-C₁₈-dicarboxilato.
- 15 3. Composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliéster i es policiclohexilendimetilen-2,5-furanodicarboxilato.
4. Composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliéster i es un polibutilenadipato-cotereftalato, polibutilensebacato-cotereftalato, polibutilensuccinato-cotereftalato, polibutilensuccinato, polibutilenadipato, polibutilensuccinato-coadipato, polibutilensuccinato-cosebacato o polibutilensebacato.
- 20 5. Composición de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, que contiene 0,1 a 2,0 % en peso, referido a los componentes i y ii, de un polietilen-2,5-furanodicarboxilato.
6. Composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 3, que contiene un poli-etilen-2,5-furanodicarboxilato con un número de viscosidad de acuerdo con ISO 1628-5 de más de 40 ml/g.
- 25 7. Composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 4, que contiene un polietilen-2,5-furanodicarboxilato con un número de viscosidad de acuerdo con ISO 1628-5 de más de 10 ml/g.